

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-61076

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月17日

C 09 K 3/10  
C 08 L 33/04  
C 09 K 3/10

L J E

E-2115-4H  
7167-4J  
G-2115-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 シーリング材組成物

⑯ 特 願 昭61-206587

⑰ 出 願 昭61(1986)9月1日

⑱ 発 明 者 築 野 晋 吾 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 栗 山 晃 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 サンスター技研株式会 大阪府高槻市明田町7番1号  
 社  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 青 山 稔 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シーリング材組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. 分子両末端にアルコキシシリル基を有するアクリルポリマーと、分子両末端にアルコキシシリル基を有するポリエーテルポリマーを95:5～65:35の重量比で配合したことから成ることを特徴とするシーリング材組成物。

2. シランカップリング剤を添加した前記第1項記載の組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明はシーリング材組成物。更に詳しくは、特に自動車組立ラインにおける窓ガラスなどのシーリングに適し、プライマー処理を施さなくとも優れた接着性、耐久性を具備するシーリング材組成物に関する。

## 従来技術と解決すべき問題点

従来より、シーリング材としてポリウレタン系

のものが知られている。しかし、十分な接着力、密着力を得るには、ポリイソシアネート化合物、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などの溶液でプライマー処理を施す必要があり、作業の手間や費用の点で不利である。また、物性を調整、特に硬化物の伸びを高めるため、比較的多くの可塑剤を配合しているが、この場合接着性が低下し、しかもたとえば自動車組立ラインのシーリングの場合には可塑剤による塗料の侵蝕が生ずる。このため、できるだけ可塑剤使用の回避が望まれている。

本発明者らは、かかるポリウレタン系シーリング材におけるプライマー処理や可塑剤の問題点に鑑み、新しいシーリング材を提供するため鋭意研究を進めた結果、分子両末端にアルコキシシリル基を有する2種のポリマーを特定割合に配合すれば、プライマー処理を必要とせず、かつ可塑剤を配合しなくとも接着性、耐久性、伸びに優れた硬化物を形成するシーリング材組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 特開昭63-61076 (2)

## 発明の構成と効果

すなわち、本発明は、分子両末端にアルコキシシリル基を有するアクリルポリマーと、分子両末端にアルコキシシリル基を有するポリエーテルポリマーを95:5～65:35の重量比で配合したことから成ることを特徴とするシーリング材組成物を提供するものである。

本発明で用いる上記アクリルポリマーは、ビニル系モノマー100部(重量部、以下同様)に対し分子両末端にアルコキシシリル基を有するジスルフィド化合物0.05～50部を配合し、これを常法に従つて光重合に付し、例えば必要に応じて適当な有機溶媒(トルエン、キシレン、ヘキサン、酢酸エチル、ジオクチルフタレートなど)中、常温または5～60℃の温度にて4～30時間光照射を行うことにより製造される。

上記ビニル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステル類(アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸

ステアリルなど)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシルなど)、スチレンもしくはその誘導体(α-メチルスチレン、クロルメチルスチレンなど)、フマル酸ジエステル類(フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジプロピルなど)、ハロゲン化ビニル類(塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化エチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニレンなど)等が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用に供する。

上記ジスルフィド化合物としては、例えば

ビス(トリメ(α)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(トリメ(α)トキシシリルエチル)ジスルフィド、

ビス(トリメ(α)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(トリメ(α)トキシシリルブチル)ジスル

フィド、

ビス(メチルジメ(α)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(メチルジメ(α)トキシシリルエチル)ジスルフィド、

ビス(メチルジメ(α)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(メチルジメ(α)トキシシリルブチル)ジスルフィド、

ビス(エチルジメ(α)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(エチルジメ(α)トキシシリルエチル)ジスルフィド、

ビス(エチルジメ(α)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(エチルジメ(α)トキシシリルブチル)ジスルフィド、

ビス(プロピルジメ(α)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(プロピルジメ(α)トキシシリルエチル)ジ

スルフィド、

ビス(プロピルジメ(α)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(プロピルジメ(α)トキシシリルブチル)ジスルフィド、

ビス(ジメチルメ(α)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(ジメチルメ(α)トキシシリルエチル)ジスルフィド、

ビス(ジメチルメ(α)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(ジメチル(α)トキシシリルブチル)ジスルフィド、

ビス(ジエチルメ(α)トキシシリルメチル)ジスルフィド、

ビス(ジエチルメ(α)トキシシリルエチル)ジスルフィド、

ビス(ジエチルメ(α)トキシシリルプロピル)ジスルフィド、

ビス(ジエチルメ(α)トキシシリルブチル)ジス

## 特開昭63-61076 (3)

ルフィド、

ビス(ジプロピルメ(メ)トキシシリルメチル)ジ  
スルフィド、

ビス(ジプロピルメ(メ)トキシシリルエチル)ジ  
スルフィド、

ビス(ジプロピルメ(メ)トキシシリルプロピル)  
ジスルフィド、

ビス(ジプロピルメ(メ)トキシシリルブチル)ジ  
スルフィド

等が挙げられ、これらの1種または2種以上を  
使用に供する。なお、上記「メ(メ)トキシ」とはメ  
トキシまたはエトキシを指称する。

本発明で用いる上記ポリエーテルポリマーは、  
特開昭58-57457号公報に詳しく開示され  
ており、例えば鐘淵化学工業(株)から「カネカM  
SP」シリーズ名の市販品を入手することができ  
る。

本発明に係るシーリング材組成物は、上記アク  
リルポリマーとポリエーテルポリマーを配合した  
ことから成り、これらポリマーの分子末端に存在

エノール樹脂、エポキシ樹脂など)、顔料、老化  
防止剤、紫外線吸収剤等を適量添加してもよい。  
特にシランカップリング剤の添加によつて、ガラ  
ス面接着性、ポリ塩化ビニル面接着性が著しく向  
上する。なお、前述の可塑剤を添加しなくとも、  
両ポリマーの配合により所望の物性が得られる。

次に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説  
明する。

#### 参考例1(両ポリマーのミクロ分散性)

アクリルポリマー(商品名BAS P<sup>①</sup>)とポリ  
エーテルポリマー(鐘淵化学工業(株)製、カネ  
カMSP 20A)を表1に示す割合(部数)で配  
合し、その内100部をポリカップにてスパテラ  
で2分間手混ぜを行い、次いで20℃で24時間  
放置後BH粘度を測定する。結果を表1に示す。  
なお、ミクロ分散については電子顕微鏡により確  
認した。

#### 注①製造例:

ビニル系モノマーとしてアクリル酸ブチル25  
00部とビス(トリメトキシシリルメチル)ジ

するアルコキシシリル基が空気中の水分や水蒸気  
によつて加水分解を起し、シラノール縮合によつ  
て硬化する。両ポリマーの配合割合は、アクリル  
ポリマー/ポリエーテルポリマーの重量比が95  
:5~65:35(好ましくは90:10~80  
:20)となるように選定する。ポリエーテルポ  
リマー量が上記範囲より少ないと、ガラス面への  
接着性低下が起こり、また上記範囲を越えると、  
両ポリマーが分離して安定な系が得られない。

本発明組成物を硬化させるにあつて、シラノ  
ール縮合触媒(オクチル酸錫、ジブチル錫ラウレ  
ート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレ  
ート、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート、  
アルキルチタン酸塩、有機珪素チタン酸塩など)  
を使用してもよい。更にまた、通常の充填剤(カ  
ーボンブラック、沈降性シリカ、炭酸カルシウム、  
クレー、タルク、酸化亜鉛、水添ヒマシ油、ガラ  
ス繊維など)、シランカップリング剤(アミノア  
ルコキシシラン化合物とエポキシアルコキシシラ  
ン化合物の反応生成物など)、接着付与樹脂(フ

スルフィド60部を常法に従つて、5時間紫外  
線照射を行いアクリルポリマーを得る。分子量  
は2500(DPCにより測定)であつた。

表1

No	アクリルポリマー	ポリエーテルポリマー	BH粘度 (cps)
1	100	0	73000
2	90	10	70000
3	80	20	80000
4	70	30	30000
5	50	50	↑ 分散せず
6	30	70	↓ 分離
7	20	80	
8	10	90	
9	0	100	15000

#### 実施例1~3

参考例1のNo2~4の両ポリマー配合物30部  
に、カーボンブラック10部、シラノール縮合触  
媒(鐘淵化学工業(株)製、スタン918)0.3部  
およびシランカップリング剤[アミノアルコキシ

## 特開昭63-61076(4)

シラン化合物(チツソ(株)製、サイラエースS-320)とエポキシアルコキシシラン化合物(同(株)製、サイラエースS-510)の反応(50℃×24時間)生成物)1部を加え、攪拌混合してシーリング材組成物を調製する。

## 比較例1, 2

実施例1~3において、両ポリマー配合物の代わりに参考例1のNo1(比較例1)、9(比較例2)のポリマー30部を用いる以外は、同様にして比較組成物を得る。

実施例1~3の調製において、カーボンブラックとのなじみがよく、作業性が良好であった。これに対し、比較例1では作業性に劣ることが認められる。また、これらの組成物は可塑剤を含んでいないため、クリアー塗板を侵蝕しないことが明らかである。

## 試験例

実施例1~3、比較例1, 2の組成物を剥離紙上で約2.0mm厚さとなるようにシート化して、20℃で2週間養生硬化させた後、JIS K6301

に準ずるダンベル物性試験に供し、ダンベル強度と伸びを測定、並びに該組成物のマクマイケル粘度(18番ワイヤー、10秒後の値)を測定した。更に、組成物をガラス板へビード状に塗布し、反対面よりウエザーオノメータで光照射し、耐候性試験を行った。これらの結果を表2に示す。

表2

	実 施 例			比較例	
	1	2	3	1	2
ダンベル強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	27	27	27	30	30
伸び(%)	350	350	350	350	350
マクマイケル 粘度	60	60	60	90	40
W/O300時間	CF	CF	CF	CF	20% AF

表2の結果において、ダンベル物性(抗張力、伸び)については実施例と比較例との物性差はほとんど少ないが、マクマイケル粘度では比較例1が他のものに比べ高く、塗布ができにくくなり、

比較例2では低すぎてタレが生じ、作業性が悪くなる。一方、耐候性試験では、実施例1~3はいずれもクリアーガラスW/Oで300時間以上であり、これは通常のウレタンシーラントの5倍以上の接着耐候性を有することが認められる。

特許出願人 サンスター技研株式会社

代 理 人 弁 理 士 青 山 碩 外 1 名